

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸ウラニル溶液から外部ゲル化法によって重ウラン酸アンモニウム粒子を製造する方法において、硝酸ウラニル溶液の液滴に、アンモニア性水溶液のミストを噴霧することを特徴とする重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法。

【請求項2】 前記アンモニア性水溶液が飽和アンモニア水である前記請求項1に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法。

【請求項3】 前記ミストが超音波方式の噴霧器により形成される前記請求項1に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法。

【請求項4】 前記ミストはその平均直径が $30\mu\text{m}$ 以下である前記請求項3に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法。

【請求項5】 硝酸ウラニル溶液から外部ゲル化法によって重ウラン酸アンモニウム粒子を製造する重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置において、硝酸ウラニル溶液を滴下する液滴滴下手段と、前記液滴滴下手段から滴下された硝酸ウラニル溶液の液滴を受容するアンモニア性水溶液を有する沈殿槽とを備え、前記液滴滴下手段と前記沈殿槽との間に、アンモニア性水溶液の前記ミストを噴霧する霧化器を設けてなることを特徴とする重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置。

【請求項6】 前記沈殿槽から前記霧化器へアンモニア性水溶液を送液する手段を有してなる前記請求項5に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法およびその製造方法に使用される重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置に関し、さらに詳しくは、真球度の高い重ウラン酸アンモニウムを小型の装置で簡易に製造することのできる、重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法およびその製造方法に使用される簡易な構造の重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 一般に重ウラン酸アンモニウム粒子は図2に示すように外部ゲル化法によって製造される。液滴滴下手段1によって形成された硝酸ウラニル溶液の液滴2は、液滴形成区間3を落下中にそれ自身の粘性と表面張力とによって真球になる。真球となった前記液滴は液滴落下口4から表面ゲル化区間6に落下する。次いで、完全ゲル化区間であるアンモニア性水溶液中で前記液滴は完全にゲル化して、重ウラン酸アンモニウム粒子となる。

【0003】 重ウラン酸アンモニウム粒子の真球性はアンモニア性水溶液中に着水した硝酸ウラニル溶液の液滴の真球性に支配されており、変形した液滴の真球性が完

全ゲル化区間で復元することはない。したがって、表面ゲル化区間の目的は、硝酸ウラニル溶液の液滴がアンモニア性水溶液中に着水したときの衝撃に耐えて、その真球性を保持することができるように、前記液滴の表面をアンモニアガスで十分にゲル化することである。

【0004】 表面をゲル化させる一般的な方法としては、アンモニアなどのゲル化剤雰囲気中に前記液滴を通過させる方法が使用される。その具体的方法として従来は、アンモニアガス供給口16から空気の層の中にアンモニアガスを噴流として吹き込み、前記液滴の表面ゲル化を促進する方法が取られていた。通常の液滴形成条件では液滴の終端落下速度は約 $0.5\text{m}/\text{秒}$ 以上である。この速度では、落下する液滴が液滴形成区間でその周囲に空気（または不活性ガス）を取り込むので、表面ゲル化区間においても、図2に示すように、液滴2の周囲に空気の層17が形成されている。この空気の層が、液滴とアンモニアガスとの反応を阻害するので、アンモニアガスを空気の層の中に噴流として吹き込む必要があるのである。

【0005】 上記の方法による第一の欠点は、アンモニアガスが噴流状態で供給されるので、これによって液滴が変形することである。さらに、アンモニアガスの使用量が増加するので、環境汚染を防止する目的のアンモニアガス回収装置が大型化し、したがって、重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置全体が大型化することである。

【0006】 第二の欠点は、液滴の表面ゲル化を十分に行なうために、表面ゲル化区間の距離を長くすれば、液滴がアンモニア性水溶液に着水するときの終端落下速度もまた増大し、着水時の衝撃が大きくなる。したがって、アンモニアガスで液滴の表面を十分ゲル化していても、着水時の衝撃で真球性が破壊されてしまうことである。

【0007】 本発明は前記課題を解決することを目的にする。即ち、本発明の目的は、真球度の高い重ウラン酸アンモニウム粒子を小型の装置で製造することのできる、重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法およびその製造方法に使用される重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置を提供することである。

【0008】

【前記課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために本発明者らが鋭意研究した結果、請求項1に記載の発明は、硝酸ウラニル溶液から外部ゲル化法によって重ウラン酸アンモニウム粒子を製造する方法において、硝酸ウラニル溶液の液滴に、アンモニア性水溶液のミストを噴霧することを特徴とする重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法であり、請求項2に記載の発明は、前記アンモニア性水溶液が飽和アンモニア水である前記請求項1に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法であり、請求項3に記載の発明は、前記ミストが超音波方式の噴霧器により形成される前記請求項1に記載の重ウ

ラン酸アンモニウム粒子の製造方法であり、請求項4に記載の発明は、前記ミストはその平均直径が $30\mu\text{m}$ 以下である前記請求項3に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法であり、請求項5に記載の発明は、硝酸ウラニル溶液から外部ゲル化法によって重ウラン酸アンモニウム粒子を製造する重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置において、硝酸ウラニル溶液を滴下する液滴滴下手段と、前記液滴滴下手段から滴下された硝酸ウラニル溶液の液滴を受容するアンモニア性水溶液を有する沈殿槽とを備え、前記液滴滴下手段と前記沈殿槽との間に、アンモニア性水溶液の前記ミストを噴霧する霧化器を設けてなることを特徴とする重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置であり、請求項6に記載の発明は、前記沈殿槽から前記霧化器へアンモニア性水溶液を送液する手段を有してなる前記請求項5に記載の重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置である。

【0009】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(1) 硝酸ウラニル溶液

硝酸ウラニル溶液は、硝酸ウラニル原液と、純水と、増粘剤等とから調製される。硝酸ウラニル原液は、 U_2O_5 粉末を硝酸に溶解することにより得ることができる。硝酸ウラニル原液中のウラン濃度は、通常、 $465\sim 475\text{g U/リットル}$ である。

【0010】増粘剤は、滴下された硝酸ウラニル溶液の液滴が、落下中に、それ自身の表面張力と粘度とによって真球状になるために添加される。増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂あるいはアルカリ条件下で凝固する性質を有する樹脂、ポリエチレングリコール、メトローズなどを挙げることができる。アルカリ条件下で凝固する性質を有する樹脂としては、樹脂単独でもアルカリ雰囲気中で凝固性能を有するもの、例えばポリビニルアセタール/N；N-ジメチルアミノアセテート酸中和物（商品名AEA、三共製薬（株）製）などを挙げることができる。増粘剤は、その一種を単独で使用することもできるし、またその二種以上を併用することもできる。

【0011】硝酸ウラニル溶液におけるウラン濃度は、通常 $100\text{g U/リットル}\sim 400\text{g U/リットル}$ 、好ましくは $120\sim 250\text{g U/リットル}$ である。増粘剤の一般的な含有量としては $2\text{g/リットル}\sim 50\text{g/リットル}$ であるが、増粘剤としてメトローズを使用する場合その濃度は、通常 $4\sim 10\text{g/リットル}$ である。なお、この硝酸ウラニル溶液には、光分解停止剤や、原液の表面張力を調製するための界面活性剤等の添加剤を適宜に含有してもよい。光分解停止剤としては、バインダー樹脂の光分解（ウランが触媒となる）を防止する効果のある物質、例えばテトラヒドロフルリアルコール（ 4HF ）などを挙げることができる。

【0012】硝酸ウラニル溶液の調製方法には特に制限

がないが、通常の場合には、増粘剤と純水とを混合して増粘剤水溶液を予め調製し、この増粘剤水溶液と硝酸ウラニルとを混合し、次いで、濃度あるいは粘度の調製として純水を添加することにより調製される。

【0013】(2) 硝酸ウラニル溶液液滴の形成方法
上記のようにして調製された硝酸ウラニル溶液は、所定の温度に冷却することによりその粘度が調製され、滴下ノズルから、アンモニア水溶液に滴下される。このとき、滴下ノズルから滴下する硝酸ウラニル溶液の冷却温度は、その粘度をどのように調製するかにより決定される。例えば硝酸ウラニル溶液の粘度を $70\sim 100\text{cP}$ （センチポイズ）に保持させようとするのであれば、冷却温度を $18\sim 20^\circ\text{C}$ にするのが良い。

【0014】硝酸ウラニル溶液の液滴化方法は、特に制限がないのであるが、例えば、細径の滴下ノズルを適宜の手段で振動させることにより実現することができる。滴下ノズルを振動させる際、滴下ノズルに対してその軸方向に振動させても、また、滴下ノズルの直径方向に振動させてもよい。振動数は、通常、 $40\sim 200\text{Hz}$ であるが、 150Hz 程度が最も一般的である。滴下ノズルの径としては、通常、 $0.4\sim 1.5\text{mm}$ を挙げることができる。滴下ノズルから送出する硝酸ウラニル溶液の送出量は、通常、 $15\sim 30\text{cc/分}$ である。このような硝酸ウラニルの滴下条件にて、約、 $1.2\sim 2.8\text{mm}$ の径を有する硝酸ウラニル溶液の液滴が、滴下ノズルにより形成される。滴下ノズルは、その開口部を下方に向けると共に後述するアンモニア水溶液に臨むように配置される。

【0015】(3) 硝酸ウラニル溶液液滴の表面ゲル化方法

滴下ノズルの振動により形成した硝酸ウラニル溶液の液滴は、後述するアンモニア水溶液を有する沈殿槽のアンモニア水溶液表面に着水するまでの空間において、液滴の表面が十分にゲル化されていることが、着水時の変形を防止するために必要である。但し、振動ノズルから落下直後の液滴は未だ真球ではないから、振動ノズル先端がアンモニアガスに接触すると、振動ノズル先端が瞬時に閉塞するので、滴下ノズルから下方にむけての一定の空間には、空気あるいは窒素などの不活性ガスの雰囲気にしておくのが望ましい。

【0016】本発明は、液滴の表面をゲル化させる手段として、アンモニア性水溶液のミストを液滴に噴霧させる。ゲル化剤であるアンモニア性水溶液としては、アンモニアガスを発生するものであれば特に制限がないが、アンモニア水または加熱したヒドラジン水溶液等が好ましく、特に飽和アンモニア水が好適である。アンモニア水溶液の濃度は、通常、 $20\text{重量}\%\sim$ 飽和濃度である。

【0017】アンモニア性水溶液のミストは、空気もしくは不活性ガスの層の中に取り込まれて、アンモニアガスを発生させながら液滴に付着して液滴の表面をゲル化

する。ゲル状の表面は、重ウラン酸溶液がアンモニアとの反応により金属塩、例えば硝酸ウラニルが重ウラン酸アンモン（ADU）のようなアンモニウム化合物に転化することにより形成される。この液滴の表面ゲル化作用は、アンモニアガスだけによるよりもミストの方がはるかに効率が良い。

【0018】ミストの直径は小さいほど良い。これは、小さいミストの方が液滴表面に均一に付着すること、ミストの比表面積が大きくなってミストから蒸発するアンモニアガスが増加するためである。ミストの直径が、10 約30 μ m以下であれば十分に効果的である。

【0019】ミストを発生させる噴霧器としては、圧縮ガス方式の噴霧器と超音波方式の噴霧器とのいずれをも使用することができる。圧縮ガス方式では、圧縮ガスの噴流によって液滴が変形することもあり得る。一方、超音波方式の噴霧器を使用すると、超音波を発振するノズル先端部に若干の発熱がある。このためにアンモニア性水溶液を超音波方式の霧化器に供給すればミストの中からより多くのアンモニアガスが蒸発するので、表面ゲル化作用の効率がさらに良くなる。したがって、本発明に 20 においては、超音波式の噴霧器がより好適に使用される。

【0020】ミストとして噴霧するアンモニア性水溶液の流量は振動ノズル1本当たりの液滴量に対して、通常、1倍から3倍であり、好ましくは2倍から2.5倍である。ミストの量が1倍より少ないと液滴の真球性が十分に確保できず、3倍より多いとミストのロスが多い。

【0021】本発明の方法では、表面ゲル化手段による液滴の変形がないが、その理由は以下のとおりである。空気もしくは不活性ガスの層は液滴とほぼ同じ速度で下方に流れている。このため空気もしくは不活性ガスの層に取り込まれたミストもまた、空気もしくは不活性ガスの流れとともに下方へ流れる。つまり霧化器の位置を通過して液滴はアンモニアガスとアンモニア性水溶液のミストとの気液二相流と共に落下するので、表面ゲル化による変形がないのである。

【0022】（4）アンモニア性水溶液を有する沈殿槽表面がゲル化された液滴は、沈殿槽に蓄えられたアンモニア性水溶液に着水し、沈殿槽の底に向かって沈降しながら、完全にゲル化される。沈殿槽中のアンモニア水溶液は、ミストを発生させるときに使用したものと 40 のものが好ましい。沈殿槽から輸送管とポンプとを用いて汲み出し、ミストとして噴霧し、ミストは沈殿槽中に回収される、という循環使用が可能になるからである。

【0023】このようにして沈殿槽中で完全にゲル化した重ウラン酸アンモニウム粒子は純水とエタノールもしくはメタノールとで洗浄され、さらに、乾燥・焙焼・焼結行程を経て、球状UO₂核燃料粒子になる。これらの各処理は、公知の方法で行なうことができる。

【0024】（5）重ウラン酸アンモニウム粒子製造装 50

置

本発明の重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置は、上記で説明した製造方法を実施するためのものである。図1に装置の概略を示す。以下は、図1を参照しながら説明する。

【0025】図1に示すように、重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置は、液滴滴下手段と沈殿槽13とを備える。前記液滴滴下手段は、硝酸ウラニル溶液を貯留するところの、図示しない硝酸ウラニル溶液供給部から供給される硝酸ウラニル溶液を滴下する滴下ノズル1を備える。その滴下ノズル1は、下方に開口する開口部を有すると共に、前記沈殿槽13の上方において垂直に配置されている。この滴下ノズル1は例えば水平方向に適宜の手段により振動が付与され、その開口部に付着する液滴を落下させることができるようになっている。

【0026】沈殿槽13は上部に液滴落下口4を有する有底の筒状体をなす。この沈殿槽13内には、アンモニア性水溶液12が所定の量だけ貯留されている。沈殿槽13における周側面であって、液滴落下口4の下側であり、かつ沈殿槽13中の液面よりも上方には、一対の排気口5が相対向して設けられている。この排気口5には、液滴2が落下するときの雰囲気乱さない程度の排気量をもってアンモニアガスを回収するパイプが接続されている。なお、パイプを介してアンモニアガスを排気するために、図示しない排気ポンプが前記パイプに装着されている。

【0027】沈殿槽13の周側面には、前記排気口5と沈殿槽13内のアンモニア性水溶液12の液面との間に、液滴にアンモニア性水溶液のミストを噴霧する霧化器7が設置されている。なお、この霧化器7は、

「（2）硝酸ウラニル溶液液滴の形成方法」の項で説明したものを好適に使用することができるのであるが、この図1に示す装置にあつては、超音波を利用してミストを生成させるようになっている。沈殿槽13の、アンモニア性水溶液と接している部分の壁面には輸送管10が取り付けられており、ポンプ11によってアンモニア性水溶液12を霧化器7に供給することができるようになっている。また、沈殿槽13の、底部とアンモニア性水溶液と接している部分の上部の壁面とを結ぶように輸送管19が取り付けられており、アンモニア性水溶液循環ポンプ18によってアンモニア性水溶液を底部から上方へ循環するようになっている。

【0028】この図1に示す装置にあつては、滴下ノズル1から液滴落下口4近傍までが液滴形成区間3であり、液滴落下口4近傍からアンモニア性水溶液面12までが表面ゲル化区間6であり、アンモニア性水溶液12中が完全ゲル化区間14となっている。

【0029】図1に示す重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置の作用について以下に説明する。まず、滴下ノズル1から振動によって重ウラン酸アンモニウム溶液の液

滴2が滴下される。液滴形成区間3は液滴2が真球になるのに十分な距離を有しており、空气中または不活性ガス雰囲気中に配置されているので、落下直後の液滴2がたとえ真球となっていなかったとしても、液滴2は液滴形成区間3を落下しながら真球になる。アンモニアガスが液滴落下口4から液滴形成区間3に漏洩しないように、排気口5から十分な排気を行なっている。したがって、これによっても液滴形成区間3において、真球になっていない液滴にアンモニアガスが作用して表面をゲル化させることによる液滴形状の変形がない。また、滴下ノズルの開口部にアンモニアガスが作用してその開口部が閉塞することもない。

【0030】液滴落下口4より表面ゲル化区間6に入った液滴2には、霧化器7よりアンモニア性水溶液のミスト8が噴霧される。霧化器7は、二器装着されているので、液滴2の全体に渡って均一にミスト8を噴霧することができる。次いで、表面がゲル化された液滴9は完全ゲル化区間14であるアンモニア性水溶液12の液面に、着水する。このとき、前記アンモニア性水溶液のミスト8によって液滴2の表面はゲル化されているので、着水時においても液滴が損傷することもない。沈殿槽13中のアンモニア性水溶液12中を落下しつつ、表面がゲル化された液滴9は完全にゲル化して、重ウラン酸アンモニウム粒子15となる。

【0031】本発明では、沈殿槽13中のアンモニア性水溶液12を採取して、輸送管10とポンプ11とにより霧化器7に送液する。噴霧されたアンモニア性水溶液のミスト8は沈殿槽13に回収される。したがって、本発明は、従来の方法のようにアンモニアガスを新たに供給する必要がないので、排気口5の先に接続されるアンモニアガス回収装置を小型化することができる。また、アンモニア性水溶液循環ポンプ18によって沈殿槽13中のアンモニア性水溶液を底部から上方へ循環させているので、沈殿槽13の底部で重ウラン酸アンモニウム粒子15が滞留し、その自重で変形することを防ぐことができる。

【0032】なお、液滴形成区間3、表面ゲル化区間6、完全ゲル化区間14の長さ、霧化器7の位置などは、液滴の大きさやミストの直径・量などを考慮して、実験によって適宜定めることができる。

【0033】本発明の重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置は、図1に示したものに限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内で様々に設計変更をすることが

できる。例えば、液滴滴下ノズルを複数設けてもよいし、それに伴って、霧化器の数を増やしてもよい。

【0034】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明を何等限定するものではない。

【0035】（実施例1）ウラン濃度250g/リットル、高分子化合物としてのポリビニルアルコール樹脂30g/リットルで粘度92cp（30℃）の硝酸ウラン溶液を調製した。この硝酸ウラン溶液を用いて、振動ノズルの振動数100Hz、振幅0.36mmの条件で直径2.1mmの液滴を形成させた。

【0036】次いで、この液滴を以下の条件でミストを噴霧した表面ゲル区間に滴下した。超音波式霧化器（ソノテック製、ノズル内径：1.32mm、周波数：120KHz）を用いて、アンモニア性水溶液の送液量30cc/minの運転条件でミストを発生させた。ミストの平均直径18μmであった。2台の超音波霧化器を使用したため、全ミスト発生量は60cc/minであった。

【0037】液滴は振動ノズル下端からアンモニア性水溶液の水面までの距離35cmを落下し、着水時の終端落下速度は3.5m/秒であった。本実施例の液滴は、着水時の衝撃にも十分耐えてその真球性を維持した。さらに、液滴の形成条件を変えて終端落下速度を8.7m/秒まで高くした場合でもその真球性を保持することができた。アンモニアガスを噴流として吹き込んで液滴の表面をゲル化させる場合の終端落下速度の許容限界は、通常、約4m/秒であった。この結果は、従来のアンモニアガスによる方法よりも、アンモニア性水溶液のミストを用いる方法のほうが液滴の表面をゲル化させる効率が良いことを示している。

【0038】本発明の、重ウラン酸アンモニウム粒子生成装置を使用して製造した重ウラン酸アンモニウム粒子を純水とエタノールとで洗浄した後、その真球性を評価した。真球度は、次のような手法で評価された。すなわち、パーティクルサイズアナライザーを用いて1粒子の直径をランダムに50回測定する。この直径測定値の最大と最小との比によって真球度を表わす（真球度＝最大直径/最小直径）。つまり、幾何学的な真球は1になる。表1に本発明と従来法の粒子の真球度の比較を示す。

【0039】

【表1】

9

10

平均直径 (mm)	本発明の真球度	従来法の真球度
2.12	1.03	1.08
1.81	1.05	1.10
1.53	1.04	1.09

【0040】さらに、本発明の方法では、表面ゲル化区間で新たにアンモニアガスを供給する必要がないため、環境汚染を防止する目的のアンモニアガス回収装置の処理量を約40%迄、低減することができる。

【0041】

【発明の効果】本発明によると、真球度の高い重ウラン酸アンモニウム粒子を小型の装置で製造することのできる、重ウラン酸アンモニウム粒子の製造方法およびその製造方法に使用される重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置を提供することができる。

【0042】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による重ウラン酸アンモニウム粒子の製造装置の説明図である。

【図2】図2は、従来の外部ゲル化法による重ウラン酸アンモニウム粒子の製造装置の説明図である。

【符合の説明】

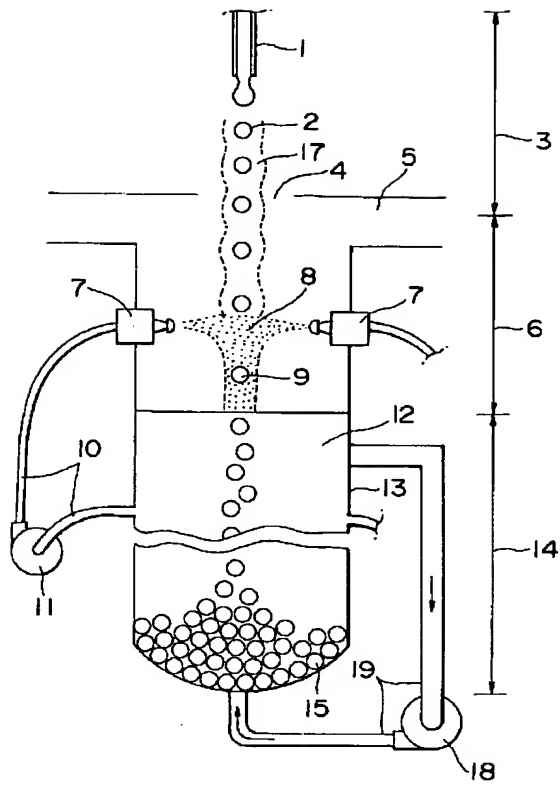
1 滴下ノズル

2 液滴
3 液滴形成区間
4 液滴落下口
5 排気口
6 表面ゲル化区間
7 霧化器
8 アンモニア性水溶液のミスト
9 表面がゲル化された液滴
10 輸送管
11 ポンプ
12 アンモニア性水溶液
13 沈殿槽
14 完全ゲル化区間
15 重ウラン酸アンモニウム粒子
16 アンモニアガス供給口
17 空気の層
18 アンモニア性水溶液循環ポンプ
19 輸送管

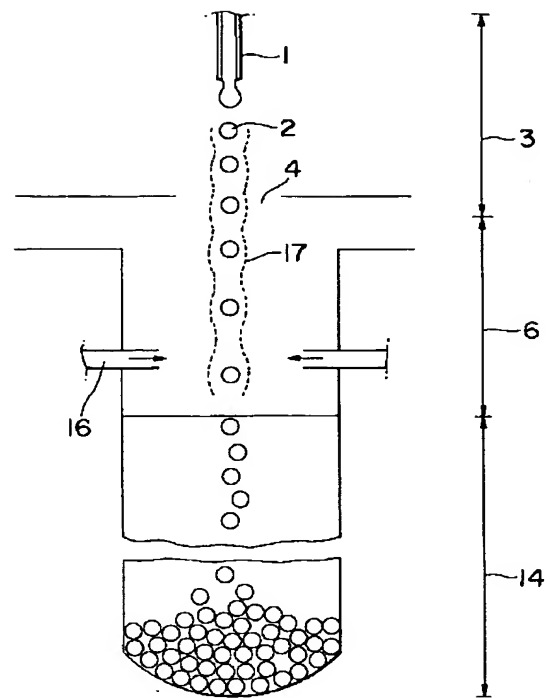
20

30

【図1】



【図2】



-PARTIAL TRANSLATION-

Unexamined Patent Application Publication No. H5-279043(1993)

Publication Date: October 26, 1993

Application No. H4-71699

Application Date: March 27, 1992

Inventor: Hideji Yoshimuta

Applicant: NUCLEAR FUEL INDUSTRIES, LTD.

Title of the Invention: Method and Apparatus for Producing Ammonium Diuranate Particles

[CLAIMS]

1. A method for producing ammonium diuranate particles from a uranyl nitrate solution by external gelation, wherein a mist of an aqueous ammonia solution is sprayed to drops of the uranyl nitrate solution.
2. The method according to claim 1, wherein the aqueous ammonia solution is a saturated aqueous ammonia solution.
3. The method according to claim 1, wherein the mist is formed by an ultrasonic atomizer.
4. The method according to claim 3, wherein the mist consists of droplets with an average diameter of 30 μm or less.
5. An apparatus for producing ammonium diuranate particles from a uranyl nitrate solution by external gelation, comprising: dripping means for allowing the uranyl nitrate solution to fall in drops; a settling tank containing an aqueous ammonia solution for receiving the drops of the uranyl nitrate solution falling from the dripping means; and an atomizer, placed between the dripping means and the settling tank, for spraying a mist of an aqueous ammonia solution.
6. The apparatus according to claim 5, further comprising a means for sending the aqueous ammonia solution from the settling tank to the atomizer.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field]

The present invention relates to a method for producing ammonium diuranate particles and an apparatus for producing ammonium diuranate particles used to carry out the method. More particularly, the present invention relates to a method for producing ammonium diuranate particles, capable of easily producing ammonium diuranate particles with high sphericity with a small-sized apparatus, and a simple-structured apparatus used in the method.

[0002]

[Background Art and Problems to be Solved by the Invention]

Generally, ammonium diuranate particles are produced by the external gelation method, as shown in Figure 2. Drops 2 of a uranyl nitrate solution formed by dripping means 1 become true spheres due to their own viscosity and surface tension during their fall in a drop-forming zone 3. The drops in the shape of a true sphere further fall through an aperture 4 to a surface-gelling zone 6. They are completely gelled in a complete gelling zone, or an aqueous ammonia solution, and turn to ammonium diuranate particles.

[0003]

The sphericity of an ammonium diuranate particle completely depends on the sphericity of a drop of a uranyl nitrate solution at the point of time when the drop reaches and hits the surface of the aqueous ammonia solution. Deformed drops will never regain sphericity while they are in the complete gelling zone. Therefore the surface-gelling zone serves to sufficiently gel the surface of each drop with ammonia gas so that drops of a uranyl nitrate solution are able to endure the impact that occurs when they hit the surface of the aqueous ammonia solution and keep their sphericity.

[0004]

A common method of gelling the surface of drops is to allow the drops to pass through an atmosphere of a gelling agent such as ammonia. One conventional example of the method is to spurt ammonia gas from an ammonia gas-supplying inlet 16 to a layer of air to expedite the gelation of the surface of the drops. The falling velocity of drops just before they hit the surface of the aqueous ammonia solution is about 0.5 m/sec. or more under normal drop-forming conditions. Drops falling at this velocity draw air (or an inert gas) into their

surroundings, which forms a layer 17 of air around the falling drops 2, as shown in Figure 2. This layer of air hinders the drops from reacting with ammonia gas. Therefore it is necessary to spurt ammonia gas into the layer of air.

[0005]

The first defect of the method is that ammonia gas supplied in the state of a jet deforms the drops. Besides, the amount of used ammonia gas is increased, which enlarges an ammonia gas-recovering device that is used to prevent environmental pollution. As a result, the entire apparatus for producing ammonium diuranate particles is made larger.

[0006]

The second defect is that if the vertical distance of the surface-gelling zone is enlarged so that the surface of the drops is sufficiently gelled, the falling velocity of the drops when they hit the surface of the aqueous ammonia solution becomes larger, which increases the impact on the drops. Therefore even if the surface of the drops has been sufficiently gelled with ammonia gas, the increased impact may damage the sphericity of the drops.

[0007]

The present invention aims to solve the aforementioned problems. The objective of the present invention is to provide a method of producing ammonium diuranate particles, the method capable of producing ammonium diuranate particles with high sphericity using a small apparatus, and an apparatus for producing ammonium diuranate particles that can be used in the method.

[0008]

[Means to Solve the Problems]

(The claims are repeated in this paragraph.)

[0009]

The present invention will be described in more detail in the following.

(1) Uranyl Nitrate Solution

The uranyl nitrate solution is prepared from a uranyl nitrate stock solution, pure water and a thickener. A uranyl nitrate stock solution may be obtained by dissolving U_3O_8 powder in nitric acid. The uranium content of the uranyl nitrate stock solution is normally from 465 to 475 gU/liter.

[0010]

The thickener is added to make dripped drops of the uranyl nitrate

solution have the shape of a complete sphere due to their own surface tension and viscosity during their falling. Examples of the thickener may include polyvinyl alcohol resin, resins solidifying under alkaline conditions, polyethylene glycol, and Metolose. The resins solidifying under alkaline conditions may include those that solidify themselves, without any aids, in an alkaline atmosphere, such as an acid-neutralized product of polyvinyl acetal/N,N-dimethylamino acetate (product name: AEA, produced by SANKYO PHARMACEUTICAL CO.). The thickeners may be used singly or in combination thereof.

[0011]

The uranium content of the uranyl nitrate solution is normally from 100 gU/liter to 400 gU/liter, preferably from 120 to 250 gU/liter. The amount of the thickener is generally from 2 g/liter to 40 g/liter. When Metolose is used for the thickener, the amount is typically from 4 to 10 g/liter. Also, this uranyl nitrate solution may further include additives such as a photodecomposition terminator and a surfactant to modify the surface tension of the stock solution. Examples of the photodecomposition terminator may include substances capable of preventing photodecomposition of the binder resin wherein uranium serves as a catalyst, such as tetrahydrofurfuryl alcohol (4HF).

[0012]

There is no special limitation on the method of preparing the uranyl nitrate solution. Normally, a thickener and pure water are mixed and an aqueous solution of the thickener is prepared in advance. The aqueous solution of the thickener is mixed with uranyl nitrate, and pure water is added to the resulting mixture to modify the concentration or the viscosity.

[0013]

(2) Method of Forming Drops of Uranyl Nitrate Solution

The viscosity of a uranyl nitrate solution prepared by the method explained above is adjusted to a suitable one when the solution is cooled to a predetermined temperature. Then, the solution is dripped from a dripping nozzle to an aqueous ammonia solution. The temperature to which the uranyl nitrate solution to be dripped is cooled is decided depending on the viscosity that the solution will have. For example, if the operator would like to keep the viscosity of the solution at 70 to 100 cp, s/he should cool the solution to 18 to 20°C.

[0014]

There is no special limitation on the method of forming the uranyl

nitrate solution into drops. One example of the method is to vibrate a dripping nozzle with a small diameter by suitable means. The dripping nozzle may vibrate along its axis or along its diameter. The vibration frequency is typically from 40 to 200 Hz. The commonest frequency is 150 Hz. The inner diameter of the dripping nozzle is normally from 0.4 to 1.5 mm. The flow rate of the uranyl nitrate solution discharged from the dripping nozzle is typically from 15 to 30 cc/min. Under these conditions, drops each with a diameter of about 1.2 to 2.8 mm are formed with the dripping nozzle and fall from it. The dripping nozzle is placed so that the opening thereof is directed downward and faces an aqueous ammonia solution, which will be explained hereinafter.

[0015]

(3) Method of Gelling the Surface of Uranyl Nitrate Drops

It is necessary that the surface of the drops of uranyl nitrate formed by the vibration of the dripping nozzle is sufficiently gelled during the process of falling through the space between the nozzle and the aqueous ammonia solution before the drops hit the solution, in order to prevent the drops from deforming at the time when they hit the solution. However, drops that have just left the vibrating nozzle are not in the shape of a complete sphere yet. Also, if the end of the vibrating nozzle contacts ammonia gas, it is instantly blocked up. Therefore a zone ranging from the nozzle down to a predetermined level should be in an inert atmosphere, such as in an atmosphere of nitrogen gas or air.

[0016]

According to the present invention, as means for gelling the surface of drops, a mist of an aqueous ammonia solution is sprayed to drops of the uranyl nitrate solution. There is no special limitation on the aqueous ammonia solution, which is a gelling agent, as long as it generates ammonia gas. Preferable examples of the aqueous ammonia solution are ammonia water and a heated aqueous hydrazine solution. The most preferable is saturate ammonia water. The concentration of the ammonia water is typically from 20% by weight to the saturation.

[0017]

The mist, which consists of droplets of the aqueous ammonia solution, is drawn into a layer of air or an inert gas. Generating ammonia gas, the droplets adhere to the drops and gel the surface thereof. The gel-like surface is made of an ammonium compound such as ammonium diuranate (ADU) produced by the conversion of a metal salt such as

uranyl nitrate by the reaction thereof with ammonia. The gelation of the surface of drops can be done much more effectively with the mist than with only ammonia gas.

[0018]

The smaller the diameter of droplets of the mist is, the more preferable they are. The reasons are that smaller droplets adhere to the surface of the drops more uniformly, and that the specific surface area of the mist in the aggregate becomes larger, which results in an increase in the amount of ammonia gas generated from the mist. If the droplets have a diameter of about 30 μm or less, they will be sufficiently effective.

[0019]

For the atomizer to generate the mist may be employed a compressed-gas atomizer or an ultrasonic atomizer. When a compressed-gas atomizer is used, the drops may be deformed by the jet of the compressed gas. On the other hand, when an ultrasonic atomizer is used, the atomizer may see slight heat generation at around the end of the ultrasound-generating nozzle. Therefore if an aqueous ammonia solution is supplied to an ultrasonic atomizer, more ammonia gas evaporates from the mist, which will further improve the efficiency of the gelation of the surface of drops. The ultrasonic atomizer is more appropriate to the method of the present invention.

[0020]

The flow rate of an aqueous ammonia solution to be sprayed as a mist is typically from one to three times, preferably from 2 to 2.5 times, as large as that of the solution dripped from one vibrating nozzle. If the amount of the mist is smaller than that of the dripped solution, the high sphericity of the drops cannot be ensured. On the other hand, if the amount of the mist exceeds three times as large as that of the dripped solution, the aqueous ammonia solution will be wasted.

[0021]

The surface-gelling means of the present invention does not deform the drops. The reasons are as follows: A layer of air or an inert gas flows downward at essentially the same velocity as the drops. Therefore the mist drawn into the layer flows downward together with the layer of air or an inert gas. In other words, the drops that have passed by the atomizer further fall with the vapor-liquid two-phase flow of ammonia gas and the aqueous ammonia solution, whereby deformation

of the drops by the surface-gelling means can be prevented.

[0022]

(4) Settling Tank containing Aqueous Ammonia Solution

The drops with their surface gelled fall to an aqueous ammonia solution stored in a settling tank, and are completely gelled while they are descending toward the bottom of the tank. The aqueous ammonia solution stored in the settling tank should preferably be the same as that sprayed as the mist. It is because this preferable embodiment makes it possible to use an aqueous ammonia solution in such a circulated manner that the aqueous ammonia solution is drawn from the settling tank through a transport tube with a pump, sent to the atomizer to be sprayed as a mist, and recovered in the settling tank.

[0023]

The ammonium diuranate particles thus completely gelled in the settling tank are washed with water, and ethanol or methanol, and further subjected to the steps of drying, calcining and sintering. The resultant is UO_2 fuel kernels in the shape of a sphere. Each of these steps may be carried out by known methods.

[0024]

(5) Apparatus for Producing Ammonium Diuranate Particles

The apparatus for producing ammonium diuranate particles according to the present invention is for carrying out the method explained hereinbefore. A schematic diagram of the apparatus is shown in Figure 1. I will further explain the invention in the following, referring to Figure 1.

[0025]

As shown in Figure 1, the apparatus for producing ammonium diuranate particles is equipped with dripping means for allowing the uranyl nitrate solution to fall in drops, and a settling tank 13. The dripping means has a dripping nozzle 1 for dripping a uranyl nitrate solution supplied from a uranyl nitrate solution supplying part that is not shown in the figure. The dripping nozzle 1 with a downward opening is placed vertically above the settling tank 13. The dripping nozzle 1 is vibrated, for example horizontally by appropriate means so that drops adhering to the opening thereof are made to fall.

[0026]

The settling tank 13 is in the shape of a cylinder with a bottom and has an aperture 4 through which drops fall into the tank. A predetermined amount of an aqueous ammonia solution 12 is stored in

this settling tank 13. A pair of exhaust vents 5 facing each other is disposed in the lateral circumferential wall of the settling tank 13 below the aperture 4 and above the surface of the liquid in the tank 13. Pipes are connected to the exhaust vents 5 and ammonia gas is discharged and collected through the pipes at such a flow rate that the atmosphere appropriate for the drops to fall through is not disturbed. The pipes are equipped with a vacuum pump, not shown in the figure, which serves to discharge ammonia gas through them.

[0027]

Atomizers 7 for spraying a mist of an aqueous ammonia solution to the drops are disposed in the lateral circumferential wall of the settling tank 13 below the exhaust vents 5 and above the surface of the aqueous ammonia solution 12 in the settling tank 13. For the atomizers 7 may be appropriately employed devices explained under the heading "(2) Method of Forming Drops of Uranyl Nitrate Solution." The atomizers shown in Figure 1 generate a mist by means of ultrasound. A transport tube 10 is connected to the lateral circumferential wall of the settling tank 13 at a part submerged in the aqueous ammonia solution. The aqueous ammonia solution 12 is drawn from the tank by a pump 11 and supplied to the atomizers 7. Also, a transport pipe 19 is connected to the settling tank 13. One end of the pipe 19 is connected to the bottom of the tank 13 and the other end to the lateral circumferential wall at an upper location of the part submerged in the aqueous ammonia solution. The aqueous ammonia solution flows upward from the bottom in the tank by a circulation pump 18.

[0028]

In the apparatus shown in Figure 1, the area from the dripping nozzle 1 to around the aperture 4 is named drop-forming zone 3, the area from around the aperture 4 to the surface of the aqueous ammonia solution 12 surface-gelling zone 6, and the area in the aqueous ammonia solution 12 complete gelling zone 14.

[0029]

The operation of the apparatus for producing ammonium diuranate particles shown in Figure 1 will be explained in the following. Drops of an ammonium diuranate solution are allowed to fall from the dripping nozzle 1 by the vibration thereof. The drop-forming zone 3, which is in an atmosphere of air or an inert gas, has a sufficient vertical length for the drops to be shaped into a complete sphere. Therefore even if the drops just after leaving the nozzle are not in the shape

of a complete sphere, the drops 2 are shaped into a true sphere while they are falling through the drop-forming zone. Ammonia gas is sufficiently evacuated through the exhaust vents 5 so as not to leak into the drop-forming zone 3 from the aperture 4. This evacuation prevents the ammonia gas from reacting with drops that are not in the form of a true sphere yet and gelling the surface thereof, which results in deformation of the drops. The evacuation also serves to prevent the ammonia gas from acting on the opening of the dripping nozzle and blocking it.

[0030]

To the drops 2 having passed through the aperture 4 and entered the surface-gelling zone 6 is sprayed a mist 8 of an aqueous ammonia solution by the atomizers 7. Because the apparatus has two atomizers 7, they are able to spray the mist 8 uniformly over the entire surface of the drops 2. Then, the drops 9 whose surface has been gelled fall to the surface of the aqueous ammonia solution 12, which is the complete gelling zone 14. Because the surface of the drops 2 is gelled with the mist 8 of the aqueous ammonia solution, the drops are not damaged by the impact that occurs when they hit the surface of the aqueous ammonia solution. The drops 9 whose surface has been gelled are completely gelled while they are descending in the aqueous ammonia solution 12 stored in the settling tank 13. Ammonium diuranate particles 15 are thus obtained.

[0031]

According to the present invention, an aqueous ammonia solution 12 in the settling tank 13 is taken and sent to the atomizers 7 through the transport tube 10 by the pump 11. The sprayed mist 8 of the aqueous ammonia solution is recovered in the settling tank 13. Therefore, the present invention, unlike conventional technology, does not require a separate supply of ammonia gas, which reduces the dimensions of an ammonia gas-recovering device communicating with the exhaust vents 5. Also, the aqueous ammonia solution in the settling tank 13 is circulated through the transport pipe with the circulation pump 18 and flows upward from the bottom in the tank, which prevents ammonium diuranate particles 15 from accumulating on the bottom and deforming from their own weight.

[0032]

The skilled artisan is able to determine the vertical length of the drop-forming zone 3, that of the surface-gelling zone 6, that

of the complete gelling zone 14, the location of the atomizers 7, and other geometric factors appropriately through experiments, considering the size of the drops, the diameter and amount of the droplets of the mist, and the like.

[0033]

The apparatus for producing ammonium diuranate particles according to the present invention is not limited to the one shown in Figure 1, but may be modified variously within the gist of the invention. For example, the apparatus may have several dripping nozzles, which may be accompanied by an increase in the number of the atomizers.

[0034]

[EXAMPLES]

I will show a working example of the present invention in the following, which example places no limitation on the present invention.

[0035]

(Working Example 1)

A uranyl nitrate solution with the uranium content of 250 g/liter, the concentration of polyvinyl alcohol resin as a high polymer of 30 g/liter, and a viscosity of 92 cp (at 30°C) was prepared. Drops of the uranyl nitrate solution with a diameter of 2.1 mm were formed under the conditions where the vibration frequency of the dripping nozzle was 100 Hz and the amplitude was 0.36 mm.

[0036]

The drops were allowed to fall through the surface-gelling zone where a mist was sprayed under the following conditions. The used device was a ultrasonic atomizer (produced by SONOTEC; the inner diameter of the nozzle: 1.32 mm, frequency: 120 KHz), and the flow rate of an aqueous ammonia solution was 30 cc/minute. The droplets of the formed mist had an average diameter of 18 μ m. I used two atomizers, so that the mist was generated at 60 cc/min. in total.

[0037]

The drops fell 35 cm from the lower end of the dripping nozzle to the surface of the aqueous ammonia solution. The falling velocity when the drops reached the surface was 3.5 m/second. The drops of this working example endured the impact that occurred when they hit the surface of the aqueous ammonia solution and kept their sphericity. Even when the conditions under which the drops were formed were changed so that the falling velocity when the drops reached the surface was as large as 8.7 m/second, the drops were able to keep their sphericity.

The acceptable maximum falling velocity when the drops reached the surface was about 4 m/second, when the surface of the drops was gelled by a jet of ammonia gas. These results show that the method employing a mist of an aqueous ammonia solution is more effective than conventional methods employing a jet of ammonia gas, in gelling the surface of the drops.

[0038]

Ammonium diuranate particles, produced with the apparatus for producing ammonium diuranate particles according to the present invention, were washed with pure water and ethanol. Then the sphericity of each particle was evaluated with the following method. The particle size of each particle was randomly measured 50 times. The sphericity was expressed by the ratio of the maximum value of the measured values to the minimum value thereof, or the sphericity = maximum diameter/minimum diameter. If a particle is geometrically spherical, the ratio is 1. The sphericity values of ammonium diuranate particles produced according to the present invention and those of ammonium diuranate particles produced by a conventional method will be shown in Table 1 for comparison.

[0039]

[Table 1]

Average diameter (mm)	Sphericity (present invention)	Sphericity (conventional method)
2.12	1.03	1.08
1.81	1.05	1.10
1.53	1.04	1.09

[0040]

Furthermore, the present invention does not require supply of a new portion of ammonia gas to the surface-gelling zone. The amount of ammonia gas that is treated by the ammonia gas-collecting device can be reduced to 40% of that of ammonia gas treated in conventional methods.

[0041]

[Advantages of the Invention]

The present invention provides a method for producing ammonium diuranate particles, capable of producing ammonium diuranate particles with high sphericity using a small-sized apparatus, and an apparatus for producing ammonium diuranate particles used in the method.

[0042]

[Brief Description of Drawings]

[Figure 1] Figure 1 is a schematic illustration showing an apparatus for producing ammonium diuranate particles according to the present invention.

[Figure 2] Figure 2 is a schematic illustration showing an apparatus for producing ammonium diuranate particles by a conventional external gelation method.